Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie
Vorstand: Professor Dr. med. H. R. Mühlemann
und
dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Dr. med. dent. E. Fröhlich

Das Verhalten der Härte vorentkalkten Schmelzes unter dem Einfluß einiger Fluoride und Phosphate

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HERMANN MEIER
aus Baden/Schweiz

Zürich und Tübingen 1964

7690

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie
Vorstand: Professor Dr. med. H. R. Mühlemann
und
dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Dr. med. dent. E. Fröhlich

Das Verhalten der Härte vorentkalkten Schmelzes unter dem Einfluß einiger Fluoride und Phosphate

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HERMANN MEIER
aus Baden/Schweiz

Zürich und Tübingen 1964

R. UNIV.
BIBLIOTHEK
TÜBINGEN

Dekan: Professor Dr. Dr. E. Fröhlich

Berichterstatter: Professor Dr. Dr. E. Fröhlich

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinen Eltern und meiner Frau

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. med. H. R. Mühlemann, danke ich herzlich für die Ueberlassung des Themas und seine freundliche Unterstützung, die er der Arbeit angedeihen liess.

Herrn Dr. med. dent. H. E. Schroeder danke ich für seine liebenswürdige Hilfsbereitschaft und Fr. L. Schaad für ihre wertvolle Hilfe beim Vorbereiten der Versuche.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Dr. E. Fröhlich für freundliches Entgegenkommen und Aufnahme am Zahnärztlichen Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung

1.1. Härtemessmethoden
1.2. Spezifische Faktoren bei der Schmelzhärteprüfung
1.3. Härteuntersuchungen am Zahnhartgewebe
1.4. Der Schmelz unter Fluoreinwirkung

2. Material und Methode

2.1. Härtemessapparatur
2.2. Zähne
2.3. Untersuchte Verbindungen
2.4. Vorbehandlung (Erweichung) der Schmelzoberfläche
2.5. Versuchsanordnung

3. Resultate

3.1. Härte der normalen (angeschliffenen) Schmelzoberfläche
3.2. Härte nach Vorbehandlung (Erweichung) der Schmelzoberfläche
3.3. Verfahrenseinflüsse
3.3.1. Morphologische Veränderungen
3.3.2. Veränderungen der Härte

4. Diskussion

4.1. Härte der normalen und erweichten Schmelzoberfläche
4.2. Aenderungen in der Schmelzhärte
4.3. Einfluss der Fluoride auf den Schmelz
4.4. Einfluss der Phosphate auf den Schmelz

5. Zusammenfassung - Summary - Résumé

6. Literaturverzeichnis

7. Tabellen und Abbildungen

Curriculum vitae

1. Einleitung

1.1. Härtemessmethoden

Die Härte, eine physikalisch-mechanische Eigenschaft eines Körpers, wird definiert als sein spezifischer Eindringwiderstand gegenüber einem anderen von gegebener Form und Grösse (vgl. MOTT 1957). Als spezielle Bestimmungsmethoden bei Zahnhartgeweben kamen die Messung der Abrasion (WRIGHT a. FENSKE 1938, TAKETA et al.1957) und der elastischen Deformation (TYLDESLEY 1959), die Ritz- (PICKERILL 1913, RICHTER 1931, PROELL u. SCHUBERT 1928) und die Eindringhärteprüfung zur Anwendung, letztere mit einer Vielzahl von Apparaturen (vgl. ATKINSON a.SAUNSBURY 1953). Die Untersuchungen in vorliegender Arbeit wurden mit einer Knoop-Eindringapparatur vorgenommen.

1.2. Spezifische Faktoren bei der Schmelzhärteprüfung

Das physikalische Verhalten des mikrokristallinen Schmelzgefüges wird durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren bestimmt. Diese betreffen die Kristallographie und den strukturellen Aufbau des Schmelzes und seiner Bausteine (Schmelzprismen und -Kristalliten). Die Härteprüfung der Schmelzoberfläche durch einen statischen Eindringversuch (Knoop-, Vickers- oder Brinellverfahren) stellt daher ein recht komplexes Geschehen dar. Auf Grund der Kenntnis der Schmelzstruktur ergeben sich bei der Deutung des Eindringmechanismus Konsequenzen in statisch-mechanischer Hinsicht. Weder über die kristallographischen Verhältnisse noch über den strukturellen Aufbau existieren einheitliche Auffassungen. Nach neueren Untersuchungen erfolgt die Entstehung der Schmelzprismen in einem kolloidalen System unter bestimmten kristallographischen und mineralogischen Gesetzmässigkeiten, wobei die einzelnen Apatitkristalle in der organischen Matrix epitaktisch präzipitiert werden (PERDOK 1955). Im Inneren der einzelnen Schmelzprismen sind die Kristalliten fest ineinander gefügt. An der Peripherie erscheinen sie ohne Andeutung einer interprismatischen Substanz oder einer Prismenscheide unmittelbar, wenn auch weniger fest, mit denen der Nachbarprismen verzahnt (HOELING 1961, HELMCKE 1955).

Da die Härtezahl eines Körpers im wesentlichen durch seine elastischen und plastischen Eigenschaften bestimmt ist, kommt dieser Anordnung der kristallinen Substanz unmittelbare Bedeutung für den eigentlichen Härteprüfvorgang zu.

Hinsichtlich eines Knoop-Eindringkörpers können beim Eindringvorgang zwei verschiedene Phasen unterschieden werden (vgl. MOTT 1957), die sich im Ablauf zeitlich überlagern. Der

Prüfkörper erzeugt zunächst eine elastische Verformung, indem die Kristalliten in die Mikrolücken des Kristallgefüges verdrängt werden. Durch den hohen Druck an den scharfen Kanten des Eindringkörpers treten gleichzeitig plastische Verformungserscheinungen im Sinne eines quasi-viskösen Fliessens polykristalliner Körper auf (vgl. SCHMIDT 1961). Diese Verformung beginnt an der Spitze des Eindringkörpers. Bei weiterer Belastung des Schmelzes über die Elastizitätsgrenze hinaus wird der plastisch verformte Bereich schliesslich den gesamten den Eindringkörper berührenden Schmelz umfassen. Diese Vorgänge sind auf Grund ungenügender Grundlagenforschung nicht völlig geklärt. Vieles bleibt Hypothese. Bei einem polykristallinen Aggregat, wie es der Schmelz darstellt, scheint aber hinsichtlich der Härtemessung die Härte der Einzelkristalle selbst in den Hintergrund zu treten (NEWBRUN 1962). Die ermittelte Härtezahl ist eher als Funktion der Vielzahl anderer Faktoren zu werten.

Eine primäre Bedeutung kommt dem Mineralisationsgrad des Schmelzes zu. PICKEL (1963) hat neuerdings in Schmelzerweichungs- und Erhärtungsversuchen, kombiniert mit gleichzeitigen "Radiotracer"-Studien, experimentell zu zeigen vermocht, dass eine Härteabnahme mit einer Demineralisation, beziehungsweise eine Härtezunahme mit einer Remineralisation parallel verläuft. Für solche Beziehungen scheint auch die Tatsache zu sprechen, dass fluorotische Schmelzflecken einerseits eine geringere Härte als normale Schmelzpartien (NEWBRUN 196o) und andererseits histologisch erfassbare, diffuse, hypomineralisierte Bezirke im äusseren Drittel der Schmelzschicht aufweisen (GUSTAFSON 1961, DARLING 1959, NEWBRUN and BRUDEVOLD 196o). In der gleichen Richtung deuten die Ergebnisse von HERRMANN und ROZEIK (1962), die die Härte an Rattenzähnen mit rachitogenen Mineralisationsstörungen prüften. Wie vom Mineralisationsgrad, so ist die Härte ferner von der Lage der von den Eindrücken getroffenen Gefügebestandteile, ihrer Grösse, Verteilung und Dichte abhängig.

Zur mechanischen Festigkeit des Schmelzes scheint aber auch auf Grund von Gitteranalogien des Apatits und den Proteinen der organischen Matrix die Enge der Bindung zwischen organischer und anorganischer Phase beizutragen (PERDOK 1952,1955, HOELING 1962).

1.3. Härteuntersuchungen am Zahnhartgewebe

Die in der Literatur beschriebenen Härtebestimmungen am Zahnhartgewebe wurden weniger in der Absicht vorgenommen, Vergleichswerte für eine Klassifikation gegenüber anderen Materialien (vgl. RYGE et al. 1961, CRAIG 1961), als vielmehr um Aufschluss und besseres Verständnis bei Struktur- und

Konstitutionsphänomenen, bei metabolischen, pathologischen, oder traumatischen Prozessen zu erhalten.

Die ermittelten Härtezahlen für die Schmelzoberfläche fallen in einen Bereich zwischen 25o bis 5oo KHN (KNOOP Hardness Number), mit einem Mittel von etwa 38o KHN für intakte (CALDWELL et al.1957, CRAIG a.PEYTON 1958, HODGE a.MC KAY 1937) und etwa 320 für angeschliffene Schmelzflächen (PIGMAN a.NEWBRUN 1962, NEWBRUN et al.1959). Unterschiede in der Härte bestehen sowohl auf der Schmelzoberfläche (NEWBRUN a.PIGMAN 196o) und zwischen den einzelnen Schmelzschichten des Einzelzahnes (NEWBRUN 1962, HERRMANN 1961) wie auch zwischen verschiedenen Zahntypen und Individuen (PICKERILL 1913, CALDWELL et al.1957). Die Variation zwischen Zähnen und Individuen liegt im gleichen Bereich wie die innerhalb der Einzelzähne. Umstritten ist die Frage, ob vom peripheren Schmelz her in Richtung Schmelz-Dentingrenze die Härte abnimmt. Im Gegensatz zu GUSTAFSON u. KLING (1948) und CRAIG u. PEYTON (1958) sprechen die meisten Autoren sich für einen grösseren Härtegrad der oberflächlichen Schmelzschicht aus, was in Uebereinstimmung zu röntgenradiographischen Untersuchungen (THEWLIS 194o, cit. nach MUEHLEMANN 196o, KRUEGER und RAKUTTIS 1952) steht. Die relativ grosse Streuung der Härtewerte beruht zum Teil auch auf der Verschiedenheit der angewandten Methoden in bezug auf Messapparatur, Messgewicht und -Zeit, Interpretation der Daten, Präparation der Versuchsobjekte und der Richtungsebene bei Schliffuntersuchungen.

Eine Veränderung der Schmelzhärte mit dem Alter (Schmelzreife) ist noch nicht eindeutig festgelegt (HERRMANN 1962, ATKINSON and SAUNSBURY 1953, MASI und BELLINI 1963).

Dentin weist eine wesentlich geringere Härte als Schmelz auf (HODGE 1937, TOTAH 1942, STOLL 1964). STOLL (1964) stellte Untersuchungen über das Härteverhalten des gesunden sowie des kariös veränderten Dentins an. Im gesunden Dentin fällt die Härte sowohl in der Nähe der Schmelz-Dentingrenze wie auch im pulpanahen Bereich deutlich ab. Der Härteverlauf im kariös veränderten Dentin konnte in Beziehung zu den verschiedenen Zonen im kariösen Prozess gebracht werden.

Die Oberflächenerweichung stellt eines der ersten Zeichen des Zahnzerfalles dar. Daher wurden Härteänderungen als Mass für die Grösse des Kariesangriffes bei natürlichen (NEWBRUN et al. 1959, BHUSSRY 1958) und bei künstlich erzeugten (NEWBRUN et al. 1959, CALDWELL et al.1958, PIGMAN and NEWBRUN 1962, VOLKER and KOULOURIDES 1963) Läsionen verwendet, bei letzteren auch in Zusammenhang mit der Untersuchung potentieller Karieshemmstoffe. Im Rahmen dieser Untersuchungen erwies sich, dass Härte und In-vitro-Schmelzlöslichkeit nicht parallel laufen. Auch eine Korrelation zwischen Härte und Kariesanfälligkeit konnte nicht entdeckt werden (KLINGER 194o, HODGE 1939, SWARTZ and PHILLIPS 1952, ROZEIK und HERRMANN 1962).

Mittels Härtemessungen wiesen KROENCKE und KIMMERLE (1962) eine Gefügeauflockerung im Kavitätenrandbereich als Folge eines Vibrationstraumas bei der Kavitätenpräparation nach.

1.4. Der Schmelz unter Fluoreinwirkung

Nach dem Zahndurchbruch stellt der Schmelz keine permanent stabile Einheit dar, sondern unterliegt physikalisch-chemischen Wandlungen. Veränderungen im mikrokristallinen Gefüge werden von Oberflächenreaktionen beherrscht, die als molekulare Vorgänge auf Grund atomarer Bindungskräfte, wie Adsorption und isomorphe Substitution, anzusehen sind. Die Bereitschaft des Schmelzes, posteruptiv Ionen aufzunehmen und auszutauschen, ist durch viele Autoren untersucht und experimentell erwiesen worden. Mit Hilfe von Isotopen wurde im In-vitro Versuch die Aufnahme von Fluorionen (ERICSSON 1954,1958, BRUDEVOLD et al. 1957, HARDWICK 1957, HEIN et al.1954. MYERS et al.1952, LEACH 1956), sowie von Kalzium- und Phosphationen (PEDERSON 1942, WAINWRIGHT 1951, SOGGNAES a.SHAW 1952) nachgewiesen. Diese Fähigkeit zum Ionenaustausch ist jedoch beschränkt und hauptsächlich auf den äussersten Teil der Schmelzschicht begrenzt (BRUDEVOLD et al.1957, SCHMIDT 1963, BOCK und LINDEMANN 1958). Dabei beeinflussen bestimmte Faktoren den Grad des Reaktionsvermögens der Schmelzoberfläche mit durch den Speichel oder durch prophylaktische Massnahmen zugeführten Ionen. So erfolgt die Fluorid- oder Phosphataufnahme bevorzugt an Stellen mit angeschliffener oder angeätzter Schmelzoberfläche (PEDERSON und SCHMIDT-NIELSON 1942, BRUDEVOLD and LITTLE 1951, ISAACS and BRUDEVOLD 1957, WACHTEL 1961), bei strukturellen Defekten wie kleinen Schmelzrissen und hypomineralisierten Zonen (DOWSE and JENKINS 1957), aber auch in Gebieten mit kariösen Frühläsionen wie "white spots" und "brown spots" (BRUDEVOLD et al.1957). Ebenso lässt sich klinisch nach örtlicher Fluorapplikation bevorzugt bei Frühläsionen ein Stillstand des kariösen Angriffs beobachten (MUHLER 1960,1961, CHEYNE 1949).

Dass bei einer solchermassen, meist entkalkt alterierten Schmelzoberfläche die spezifische Reaktivität potenziert ist, kann sowohl durch die stark vergrösserte Oberfläche der korrodierten Kristalliten erklärt werden, wie durch eine abrupte Beendigung des Kristallraumgitters mit freien, unabgesättigten Bindungskräften (GATOS 1962). Auf Grund einer grösseren Permeabilität, wie sie z. Beispiel MUEHLEMANN (1960) am "white spot enamel" beobachtet hat, ist eine grössere Diffusion in solche Bezirke zu erwarten.

Das eigentliche Geschehen bei der Wechselwirkung Schmelz-Fluoride ist in der neueren Zeit sehr eingehend studiert worden.

Zu einheitlichen Auffassungen ist man nicht gelangt. Nach MCCANN and BULLOCK (1955) können in bestimmter Abhängigkeit von der Fluorkonzentration mindestens fünf verschiedene Reaktionsweisen ablaufen. Während niedrige Konzentrationen zum Austausch von F- gegen OH-Ionen, und zwar ohne gleichzeitigen Phosphat-Austausch oder -Abgabe führen, tritt bei hohen Konzentrationen Zerfall des Hydroxalapatits unter Bildung von CaF_2 oder auch MgF_2 auf, wobei gleichzeitig Phosphat-, Carbonat- oder andere lösliche Ionen des Kristallgitters frei werden. Die dabei resultierenden, chemischen Reaktionsprodukte wurden einerseits mittels physikalischen Methoden (Röntgen- und Elektronendiffraktion FISCHER et al. 1954, 1954, 1956), anderseits mit Hilfe chemischer Analysen (MCCANN and BULLOCK 1954, LANGER and NEBERGALL 1958, LEACH 1959, LEACH et al.1958) zu identifizieren versucht.

Der Schmelz wird in seiner chemischen Konstitution durch die Einwirkung von Fluoriden bestimmten Aenderungen unterworfen, die z. Beispiel anhand der Herabsetzung der Schmelzlöslichkeit leicht nachweisbar sind.

Letztere wird allgemein auf die grössere Stabilität des Fluorapatitkristallgitters gegenüber dem des Hydroxylapatits zurückgeführt . Andere Autoren (GRAY et al. 1961, cit.nach JENKINS 1961) weisen auf die Möglichkeit hin, dass bei der Auflösung fluorhaltigen Schmelzes CaF_2 eine Diffusionsschranke gegen weiteres Eindringen von Säure bildet. Nach TRAUTZ und ZAPANTA (1961) ist der Ersatz von relativ leichtlöslichem Karbonat und sekundärem Phosphat durch relativ schwerlösliches CaF_2 der Mechanismus der Löslichkeitsreduktion.

Weit weniger Klarheit herrscht über das Verhalten des Schmelzgefüges bezüglich seiner physikalisch-mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte, in Relation zu solchen chemischen Prozessen.

HERRMANN (1958) und HERRMANN und ROZEIK (1959) haben im Tierversuch nach hochdosierter interner Fluorgabe während der Zahnentwicklung einen geringeren Härtegrad des Schmelzes festgestellt. Dieses Ergebnis führten sie auf die Bildung von CaF_2 zurück. Da jedoch niedrige Fluorkonzentrationen, wie sie bei der Zahnentwicklung im perifollikulären Gewebe zu erwarten sind, stets zur Bildung von Fluorapatit führen (MCCANN and BULLOCK 1955), sind die Resultate von HERRMANN und ebenso die umgekehrte Proportionalität zwischen Härte und Fluorosegrad (NEWBRUN 1960) eher auf der Basis von strukturellen Schmelzbildungsstörungen zu interpretieren.

Recht verschiedene Ergebnisse liegen über die Beeinflussung der Schmelzhärte durch örtlich applizierte Fluoride vor. In vivo haben verschiedene Autoren nach örtlicher Fluorpinselung eine Härtezunahme bei Hundezähnen (HORD and ELLIS 1949,1951) und nach Verfütterung hoher Fluordosen an bereits durchgebrochenen Rattenzähnen (HERRMANN und ROZEIK 1959) festgestellt. Im In-vitro-System fanden PHILLIPS and SWARTZ (1948) eine Härtezunahme nach Einwirkung von NaF- und SnF_2- Lösungen. Neuere Untersuchungen (CALDWELL et al.1958, NEWBRUN 1959, NEWBRUN and PIGMAN 196o) haben hingegen keine merkliche Beeinflussung der Schmelzhärte, weder im Sinne einer Härtesteigerung noch einer Erweichung, zu zeigen vermocht.

Da die physikalisch-chemischen Oberflächenreaktionen im Rahmen dynamischer Austausch- und Gleichgewichtsvorgänge ablaufen, können schon geringe Aenderungen der Versuchsbedingungen zu widersprüchlichen Ergebnissen führen. Die Möglichkeit, dass bei der Fluoreinwirkung die Reaktionen, welche zur Bildung von CaF_2 führen, in gewisser Hinsicht Analogien zu der Wirkung von entkalkenden Agentien oder Chelatoren aufweisen könnten (LEACH 1959, LANGER and NEBERGALL 1958), wurde eigentlich wenig beachtet. Solche Reaktionen mit Anätzung der Schmelzoberfläche, teilweiser Desintegration des Kristallgitters und Abgabe von Phosphat-, Karbonat- und Hydroxylionen in die Lösung, müssten als Demineralisationsvorgänge theoretisch mit Härteänderungen parallel laufen.

In der vorliegenden Arbeit soll in einem In-vitro-System untersucht werden, inwieweit nach Einwirkung verschiedener Fluoride und Phosphate sich solche Reaktionen im Härteverhalten manifestieren, und ob die Ergebnisse sich mit denen anderer Autoren (LEACH 1959, LANGER a.NEBERGALL 1958, MUEHLEMANN und SCHAIT 1963), welche auf chemischen Methoden basieren, in Beziehung setzen lassen.

Da intensivierte Ionenaustauschvorgänge zu erwarten waren, erschien es angezeigt, diese Untersuchungen an reaktivem Schmelz ("white spot enamel") vorzunehmen.

2. Material und Methode

2.1. Härtemessapparatur

Die Mikrohärteprüfungen wurden mit dem von der Firma Leitz, Wetzlar, entwickelten Kleinhärteprüfer DURIMET vorgenommen. Das Gerät stellt eine Kombination von Eindringapparatur und Spezialmikroskop dar. Als Eindringkörper wurde ein Knoop-Diamant verwendet.

Das Härteprüfverfahren besteht in einem statischen Eindringversuch. Eine Diamantpyramide mit rhombischer Grundfläche und bekannten Winkeln zwischen den Pyramidenkanten senkt sich nach Betätigung einer Auslösvorrichtung mit einer bestimmten Belastung langsam auf die vorbereitete Prüffläche. Durch eine Oelbremse wird die Sinkgeschwindigkeit des Diamantkörpers konstant gehalten. Die Sinkzeit wurde auf etwa 18 Sekunden eingestellt. Die vollwirksame Prüfkraft wirkte nach Aufsetzen des Diamanten jeweils während 10 Sekunden ein. Danach wird der Prüfkörper abgehoben. Die Länge des entstandenen Eindrucks kann mit Hilfe der im Spezialokular eingebauten Messkala ausgemessen werden.

Als geeignete Prüfkraft erwies sich eine Belastung mit 200g. Zu kleine Prüfkräfte sind abzulehnen, da wie RYGE et al.(1961) mittels MEYER-Analysen (vgl. MOTT S.21) feststellten, beim Schmelz die ermittelte Härtezahl sich proportional mit abnehmender Prüfkraft verringert. Gleichzeitig vergrössern sich die Belastungs- und Auswertungsfehler.

Aus dem Verhältnis der aufgebrachten Prüfkraft zur projektierten Oberfläche des erzeugten Eindrucks kann auf die Härte (Knoop-Härte: KHN) geschlossen werden. Die zur Berechnung der Härte notwendigen Grössen sind die verwendete Belastung, die Form des Eindringkörpers und das Ausmass des Eindrucks. Alle drei müssen genau bestimmt sein.

Der Genauigkeit, mit der die Eindrücke gemessen werden, kommt besondere Bedeutung zu. Nach Angaben der Firma Leitz kann die Eindrucksausmessung mit einer Genauigkeit von ± 0,5 μ erfolgen. Bei einer Länge der Eindrucksdiagonalen von 100 μ würde das einen kleinsten unvermeidlichen Einstellfehler von ± 0,5 % bedeuten. Hinzu kommt ein mindestens ebenso grosser Fehler der Ablesung durch verschiedene Beobachter. Die erreichbare Messgenauigkeit für die Diagonalenlänge würde damit innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 1 % liegen.

Die Härtezahl berechnet sich aus der Formel $KHN = \frac{P}{0,07028\ d^2}$, wobei die Knoop-Härte in kg/mm2, P die aufgebrachte Prüfkraft und d die ermittelte Länge der grossen Eindruckdiagonalen

bedeuten. Bei bekannter Belastung und bekannter Diagonalenlänge können die zugehörigen Härtewerte aus entsprechenden Tabellen entnommen werden.

Erschütterungseinflüsse müssen möglichst vermieden werden, da diese zu Belastungsänderungen führen und damit zusätzliche Fehler bei den Messungen bewirken. Das Gerät wurde deshalb auf einen Marmortisch mit einer auf Schwingungsdämpfern ruhenden Horizontalplatte aufgestellt.

2.2. Zähne

Zur Untersuchung gelangten die labialen Kronenhälften kariesfreier, meist aus orthodontischen Gründen extrahierter, menschlicher Prämolaren des Ober- und Unterkiefers. Die einzelnen Zahnhälften wurden in horizontaler Lage mit der labialen Seite nach oben mit Hilfe von Palavit auf kleine Plexiglasblöcke fixiert.

Um symmetrische Eindrücke und damit genaue Messungen vornehmen zu können, ist es unumgänglich, die Prüffläche in geeigneter Weise vorzubereiten. Sie muss zur Auflagefläche des Plexiglasblockes genau planparallel sein. Nach Befestigung in einer vertikal verschiebbaren Einspannvorrichtung wurden auf der labialen Schmelzoberfläche unter leichtem Druck kleine planparallele Facetten von ungefähr 6 bis 8 mm^2 Ausdehnung angeschliffen. Als geeignetes Schleifmittel erwies sich Siliziumkarbid grün Nr. 12oo (Firma Ziegler, Winterthur), welches mit Wasser zu dünnflüssiger Konsistenz angerührt und auf eine langsam rotierende (2o U/min.) Glasplatte aufgebracht wurde. Für einen Anschliff wurde ungefähr eine Minute benötigt. Zur Nachpolitur der Anschliffe wurde wiederum Siliziumkarbid in Verbindung mit einem der rotierenden Scheibe (diesmal ca. 5o U/min.) aufgeklebten Moltontuch verwendet. Die zur Politur des Anschliffs benötigte Zeit betrug eine halbe bis eine Minute. Polieren an trockenen, rasch rotierenden Polierscheiben verbietet sich wegen der damit verbundenen Erwärmung der Zahnoberfläche und Bildung von Wärmespannungen und Rissen.

Der Grad der angestrebten Politur und die Art des dazu verwendeten Mittels müssen mit Vorsicht gewählt werden. Nach FOSDICK et al. (1959) kann beim Gebrauch bestimmter Hochglanzabrasiva die Schmelzoberfläche im Sinne von Rayleigh-Bielby-Schichten so verändert werden, dass sie sich chemischen Einwirkungen gegenüber nicht mehr adäquat verhält.

Die vorbereiteten Zähne wurden in physiologischer Kochsalzlösung mit Zusatz von etwas Thymol aufbewahrt. Der Härtegrad des Schmelzes wird dadurch nicht verändert (AYERS et al.1962).

Chloridionen sollen eher einen fördernden Einfluss auf die anschliessende Fluoridaufnahme intakter oder angeätzter Schmelzoberflächen haben (ERICSSON 1962).

2.3. Untersuchte Verbindungen (Verfahren)

Verschiedenste Fluoride anorganischer und organischer Natur und mehrere Phosphate wurden zur Behandlung vorentkalkten, erweichten Schmelzes verwendet. Die einzelnen Lösungen (Verfahren), ihre Konzentrationen und pH-Werte sind in der Tabelle I zusammengefasst.

Die Herstellung von NaF-H_3PO_4, einer stark sauren Natriumfluoridlösung mit Phosphatzusatz, wie sie von BRUDEVOLD et al. (1963) und WELLOCK a.BRUDEVOLD (1963) zur Kariesprophylaxe vorgeschlagen wird, geschieht nach Angaben dieser Autoren auf folgende Weise:

In einem Polyaethylen-Behälter werden 2o gr. NaF in 1 l o,1 m Orthophosphorsäure gelöst und tropfenweise 5o %ige Flussäure bis zu einer endgültigen Fluor-Konzentration von 1,23 % beigegeben, wobei die Menge der hinzugefügten Flussäure durch Wägen bestimmt wird.

Als fluorfreie Kontrolle zu dieser Lösung wurde ein Gemisch von H_3PO_4 und sekundärem Phosphat bei gleichem pH-Wert (4.4) verwendet.

Die Herstellung der Zirkoniumfluoridlösung nach HALS (1961) ist in Tab. I angegeben.

Als organische Aminfluoride kamen die Verbindungen 242 (Cetylamin-Hydrofluorid) und die Verbindung 297 (Ethoduomeen® - Dihydrofluorid) zur Untersuchung, wobei die letztere Verbindung in Reihe A als reiner Wirkstoff und in Reihe B in der im Handel gebräuchlichen Form zur örtlichen Pinselung getestet wurde.

2.4. Vorbehandlung (Erweichung) der Schmelzoberfläche

Sämtliche Verfahrenseinwirkungen wurden an leicht entkalktem, erweichtem Schmelz geprüft. Durch Erweichen des Schmelzes im Sinne artifizieller Kreideflecken kann eine grössere Reaktivität des Schmelzes erreicht werden. Damit jedoch Durchführbarkeit und Genauigkeit der Härtemessungen gewahrt bleiben, darf nach einer solchen Vorbehandlung die Schmelzoberfläche weder angeätzt noch sonstwie alteriert sein. Die von MUEHLEMANN (196o) angegebene Methode zur Herstellung künstlichen "white spot enamels" erwies sich dazu als geeignet.

Die aufgeblockten Zähne mit angeschliffener Prüffläche wurden in eine fünf-prozentige Gelatinelösung, welche mit 1 n Milchsäure auf einen pH-Wert von 3,85 angesäuert worden war und im Brutschrank konstant auf 37° C gehalten wurde, gebracht. Um durch die Entkalkung der intakten Schmelzoberfläche zu einem Härteabfall von ungefähr loo Knoop-Einheiten zu kommen, wurde eine Expositionszeit von 45 Minuten gewählt. Durch diese Vorbehandlung wird eine homogene, partielle Dekalzifikation des Schmelzes durch Entmineralisierung oberflächennaher Schichten erzeugt, wobei die Oberflächenkontinuität gewahrt bleibt. Der Härtegrad dieses in vitro erzeugten "white spot enamels" ist demjenigen kariöser Frühläsionen (white spots, brown spots) vergleichbar.

Anschliessend an die Entkalkung wurden die Zähne mit Seifenlösung und einer weichen Bürste während 2 Minuten gewaschen. Damit sollte vermieden werden, dass der Schmelz durch einen als dünnen Film auf der Oberfläche verbleibenden Gelatinerest weiter entkalkt wird. Die Einwirkung alkalischer Seifenlösung führt gleichzeitig auch zur Neutralisation des nach der partiellen Entkalkung sauren Milieus.

2.5. Versuchsanordnung

Insgesamt wurden 3 Versuchsreihen (A, B, C) durchgeführt. In den Reihen A und B wurde die Wirkung von je 8 Testlösungen (anorganische und organische Fluoride), in der Reihe C die von je 6 (Phosphate), inklusive Kontrollösungen, bezüglich ihrer Wirkung auf vorentkalkten Schmelz, untersucht. Je ein nach Zufall ausgewählter, erweichter Zahn wurde in eine der Testlösungen (5o ml/Zahn bei Reihen A und B; loc ml/Zahn bei C) gebracht. Die Expositionszeit betrug bei A und B 2 Stunden, bei C 4 Stunden. Diese Anordnung wurde innerhalb jeder Versuchsreihe fünf mal wiederholt, insgesamt daher 6 Zähne pro Testlösung geprüft.

Die Härtebestimmungen am einzelnen Zahn wurden jeweils an der normalen, an der erweichten und schliesslich an der mit Fluoriden und Phosphaten behandelten Anschliffläche vorgenommen. Für jede Versuchsphase wurden auf der Anschliff-Facette lo Eindrücke erzeugt, ausgemessen und daraus der Durchschnittswert ermittelt. Die jeweils lo Eindrücke wurden auf dem Anschliff in zwei, in axialer Richtung liegenden Fünferreihen mit je 2o μ Abstand zwischen den Eindrücken angeordnet. Die zweiten und dritten Eindruckserien erfolgten in gleicher Weise, jedoch gegen die erste Serie um einige μ verschoben. Es wurde darauf geachtet, dass schliesslich zwischen den einzelnen Eindrücken ein Abstand von mindestens 5 μ blieb. (vgl.Abb.4)

3. Resultate

3.1. Härte der normalen (angeschliffenen) Schmelzoberfläche

Die ermittelten durchschnittlichen Härtewerte der untersuchten Schmelzoberflächen menschlicher Prämolaren sind aus den Tabellen II a und b ersichtlich.

Die Einzelmessungen aller Zähne schwanken zwischen 217 und 363 KHN. Trotz dieses grossen Streuungsbereiches liessen sich die durchschnittlichen normalen Härtewerte pro Versuchsreihe ziemlich genau bestimmen (Standardabweichung um 16 KHN). Die Normalhärte innerhalb der einzelnen Versuchsreihen unterschied sich mit Ausnahme der Reihe B nur geringfügig von der Durchschnittshärte von 299 ±16 KHN. Diese Uebereinstimmung zeigt die Homogenität der Härtewerte im Versuchsmaterial vor Beginn der experimentellen Beeinflussung.

Die durchschnittlichen Härtewerte pro Zahn schwanken maximal nur zwischen 247 und 347 KHN (Tab.II b). Die aus diesen Einzelwerten errechneten Durchschnitte pro Versuchsreihe unterscheiden sich kaum von denen der Einzelablesungen (Tab.II a). Als Gesamtdurchschnitt ergibt sich hierbei 301 ±20 KHN.

Eine Tendenz zu einer geringgradigen Härtezunahme nach incisal wurde bei einer Mehrzahl der Zähne festgestellt.

3.2. Härte nach Vorbehandlung (Erweichung) der Schmelzoberfläche

Die Härte der erweichten Schmelzoberfläche ergibt sich ebenfalls aus Tab.II a und b. Bezüglich der Einzelablesungen (Tab.II a) fand sich bei allen Versuchsreihen eine nur unwesentlich grössere Streuung, jedoch ein breiterer Streuungsbereich der Härtewerte als bei normaler Schmelzoberfläche. Auch auf der Schliffläche eines Einzelzahnes zeigten sich starke Schwankungen im Erweichungsgrad. Die vor der Erweichung ausgeführten Eindrücke wiesen nach der Erweichung die gleiche Diagonalenlänge auf.

Die durchschnittlichen Härtewerte pro Zahn bewegten sich nach der Erweichung (Tab.II b) innerhalb eines engeren Bereiches als die der Einzelablesungen. Trotzdem weisen die aus den Einzeldurchschnitten berechneten Gesamtdurchschnitte pro Versuchsreihe (Tab.II b) eine bedeutend grössere Standardabweichung auf als die aus den Einzelablesungen ermittelten Reihendurchschnitte (Tab.II a), während die Durchschnitte sehr gut übereinstimmen.

Der Durchschnittswert für die Reihe B lag ebenso wie in Bezug auf die Normalhärte um etwas tiefer als die der Reihen A und C (Tabellen II a und b). Das Ausmass der Erweichung (prozentualer Härteabfall) ist jedoch für alle drei Gruppen annähernd gleich und scheint somit keine Abhängigkeit zur initialen Härte aufzuweisen.

3.3. Verfahrenseinflüsse

3.3.1. Morphologische Veränderungen

Die Fluorid- und Phosphateinwirkung auf erweichten Schmelz hatte Veränderungen der Oberflächenmophologie verschiedenen Ausprägungsgrades zur Folge. Das im Durimetgerät auf den Schmelz auffallende Licht erlaubte jedoch nur die Feststellung reichlich grober Strukturunterschiede. Der Grad dieser Schmelzalterationen, verbunden mit einem schon makroskopisch deutlich erkennbaren Glanzverlust des Schmelzes, reichte vom Bild einer Aufrauhung mit leichtem Hervortreten der Prismen (Hexametaphosphat) bis zu ausgesprochener Anätzung mit starkem Sichtbarwerden der Schmelzprismen als kleine, dunkle, hexagonale Bezirke in bienenwabenartiger Anordnung bei Anwendung von NaF (pH 4.5), der Verbindungen 297 und GA 297 und $NaF-H_3PO_4$. Durch die vier letztgenannten Verbindungen wurde die Oberfläche zum Teil derart verändert, dass die Härteeindrücke undeutlich wurden und nur sehr approximative Messungen ausgeführt werden konnten. Leicht abwischbare Beläge von sehr unterschiedlicher Verteilung und Dicke traten nach Einwirkung der Zirkoniumfluoridlösung (nach Hals 1961) auf. Durch alle übrigen Verbindungen wurde die Schmelzoberfläche nicht feststellbar verändert.

3.3.2. Veränderungen der Härte

In Entsprechung zum Grad der erwähnten morphologischen Modifikationen ergaben sich Aenderungen im Härtegrad des vorentkalkten Schmelzes. Ueber die erhaltenen Resultate gibt Tab. III Aufschluss, in welcher für jedes einzelne Verfahren der Durchschnitt (±Standardabweichung) der Knoop-Härte aus den sechs geprüften Zähnen jeweils vor und nach Erweichung und nach Behandlung mit der entsprechenden Lösung angegeben ist. Die Daten der drei Versuchsreihen sind der besseren Uebersichtlichkeit halber in den Abbildungen 1, 2 und 3 graphisch dargestellt.

Nach Behandlung mit den Verbindungen 297 und GA 297 (Abb.1g, 2h), wie auch mit dem Acetatpuffer (Abb. 1h) trat ein im Vergleich mit dem Kontrollverfahren NaCl (Abb. 1b, 2a) hoch signifikanter ($P_t < 0.001$) Härteabfall auf. Dabei blieb die Acetatpufferbehandlung gänzlich ohne einen morphologisch erfassbaren Einfluss auf die vorentkalkte Schmelzoberfläche.

Nach NaF-Behandlung bei einem pH-Wert von 4.5 (Abb. 1f) und NaF-H_3PO_4bei pH 4.4 (Lösung nach BRUDEVOLD) (Abb. 1e) ergab sich ebenfalls, wenn auch in etwas geringerem Ausmass ($P_t < 0.01$ u. < 0.05) als nach den drei oben erwähnten Verbindungen eine zusätzliche Erweichung, während das als Kontrolle zur Brudevold'schen Lösung dienende Gemisch von H_3PO_4 u.sekundärem Phosphat (Abb. 1a) keine Aenderung im Härtegrad zu erzeugen schien. Mit NaF bei annähernd neutralem pH (Abb. 2b) verhalten sich die Schmelzhärtewerte wie bei der Kontrollbehandlung (äquimolares NaCl, Abb. 2a). Nach beiden Behandlungen blieb die Härte unverändert, ebenso wie nach Zinnfluorid und (dazu äquimolarem) Zinnchlorid (Abb. 2d und f), Lösungen mit sehr stark saurem pH-Wert.

Als weiteres Verfahren in Reihe B zeigt die Behandlung mit der Lösung nach HALS (1961) (Zirkoniumfluorid, Abb. 2g) einen geringgradigen Härteabfall im Vergleich zu der Kontrollgruppe (Abb. 2a), der jedoch nicht signifikant ist ($P_t > 0.05$).

Nach Behandlung mit den Lösungen KPF_6, Na_2PO_3F (Abb. 1c und d), sowie $Ce(CH_3COO)_3$ und der Verbindung 242 (Abb. 2c und e) konnte ein Unterschied in der Härte gegenüber dem erweichten Zustand nicht festgestellt werden.

Bei der Versuchsreihe C(Phosphate) sind keine statistisch gesicherten Unterschiede gegenüber der Härte nach Erweichung erkennbar, auch nicht bei Hexametaphosphat (Abb. 3f), welches gegenüber den übrigen Verbindungen als einzige eine leicht erweichende, jedoch nicht signifikante ($P_t > 0.05$) Wirkung auf den Schmelz zu haben scheint.

4.Diskussion

4.1.Härte der normalen und erweichten Schmelzoberfläche

Die in allen Reihen ungefähr gleich grosse Durchschnittshärte für die normale, angeschliffene, labiale Schmelzoberfläche der geprüften Prämolaren entspricht den Daten anderer Autoren (PIGMAN a.NEWBRUN 1962, NEWBRUN et al. 1959).Menschliche Prämolaren scheinen incisal eine grössere Härte zu besitzen (MASI u.BELLINI 1963, KROENCKE u. KIMMERLE 1963). In Entsprechung dazu wurden im coronalwärts gelegenen Schliffbezirk fast durchwegs leicht grössere Härtewerte beobachtet. Es ist indessen zu bedenken, dass durch einen planen Anschliff auf der gewölbten, labialen Oberfläche verschiedene Schmelzschichten getroffen werden. Im Anschliffzentrum sind es tiefere, in den mehr peripherwärts gelegenen Anschliffzonen oberflächennähere und somit härtere Schichten.

Die Homogenität des Ausgangsmateriales dürfte auf der Zufallszuteilung der Zähne auf die Verfahren beruhen. Augenfällig ist die ausgesprochene Parallelität des Härteabfalls zwischen den einzelnen Verfahrensgruppen bei der Gelatinebehandlung (siehe Abb.1,2,3). Dadurch bleibt wiederum die Homogenität des Materials zu Beginn der Verfahrenseinflüsse gewahrt. Dass nach der Erweichung die aus den Durchschnitten pro Zahn berechneten Reihendurchschnitte (Tab.IIb) durchwegs signifikant grössere Standardabweichungen aufweisen als die Durchschnitte aus den Einzelablesungen (Tab.IIa), lässt auf ein sehr unterschiedliches Verhalten der einzelnen Zähne unter der Einwirkung der sauren Gelatinelösung schliessen. Eine Beziehung der Schmelzhärte zur in vitro-Schmelzlöslichkeit scheint damit nicht zu bestehen. Dies steht in Uebereinstimmung zur Auffassung anderer Autoren (NEWBRUN 196o, NEWBRUN et al.1959, KLINGER 194o, SWARTZ a.PHILLIPS 1952).

Da die Diagonalenlänge initial ausgeführter Eindrücke nach der Gelatinebehandlung unverändert ist, bleibt das ursprüngliche Niveau der Schmelzoberfläche erhalten. Der Erweichungsprozess verläuft in oberflächennahen Schichten des Schmelzes.

4.2.Aenderungen in der Schmelzhärte

Im vorliegenden Experiment wurde die Härte der Schmelzoberfläche zu Beginn und am Ende zweier definierter Behandlungsmethoden gemessen. Auf Grund der Versuchsanordnung waren andere als die Verfahrenseinflüsse auf den Schmelz nicht möglich. Nach Behandlung mit saurer Gelatine sind stets, und nach solcher mit Fluorid- und Phosphatlösungen in einzelnen Fällen signifikante Härteunterschiede gegenüber den Ausgangswerten ermittelt worden. Es liegt daher nahe, diesen Unterschied auf den Einfluss der Verfahrenslösungen zurückzuführen. Härteänderungen des Schmelzes können aber in der vorliegenden Versuchsanordnung nur auf in ihm vorgegangenen De- oder Remineralisationsprozessen beruhen. Folgerichtigerweise

können die erzeugten Härteunterschiede als durch die Behandlung ausgelöste Demineralisationsprozesse betrachtet werden.

Demnach erscheint es gestattet, aus Härteänderungen auf chemische Reaktionen rückzuschliessen, wobei natürlich die Aussagemöglichkeit über die eigentliche, im Einzelnen dabei verlaufende Reaktionsweise sehr begrenzt ist.

4.3. Einfluss der Fluoride auf den Schmelz

Während die neutrale Natriumfluoridlösung sich indifferent verhielt, hatte die saure NaF-Lösung eine ausgesprochene Erweichung des Schmelzes zur Folge. Saure NaF-Lösung in einer Konzentration, wie sie bei örtlicher Anwendung im Munde gebräuchlich ist, führt unter Anätzung zu partieller Demineralisation der Schmelzoberfläche. Dieser Vorgang stellt ein recht komplexes Geschehen dar und lässt sich durch folgende Gleichungen interpretieren: 1) Zerfall des Apatits mit Bildung von CaF_2 unter Freigabe von Phosphationen: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\ F^- \rightarrow 10\ CaF_2 + 6\ PO_4^{3-} + 2(OH)^-$ (BRUDEVOLD et al. 1963), 2)als protolytischer Vorgang (BRUDEVOLD et al. 1963, NEWESELY 1963): $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8\ H^+ \rightarrow 6\ HPO_4^{2-} + 10\ Ca^{2+} + 2\ H_2O$, wobei dann das freigewordene Ca^{2+} mit F^- wiederum als CaF_2 ausfällt. Mit zunehmender Acidität erhöht sich die Phosphatabgabe (MALAOWALLA a.MYERS 1962, FISCHER a.MUHLER 1953), MUEHLEMANN u.SCHAIT 1963).

Die karieshemmende Wirkung lokal applizierter neutraler Natriumfluoridlösungen steht fest. Saure NaF-Lösungen erwiesen sich als unwirksam (RICKLES a.BECKS 1951, ARNOLD et al.1944, ROBERTS et al.1948). Die Fluoraufnahme erhöht sich zwar mit zunehmender Acidität der NaF-Lösung (LEACH 1959) und liesse somit eine bessere kariostatische Wirkung erwarten. Wahrscheinlich spielen Art und Adhäsion des Fluor-Schmelz-Reaktionsproduktes an der Schmelzoberfläche eine entscheidende Rolle. BRUDEVOLD (1963) postulierte aus diesen Gründen zur Kariesprophylaxe eine Fluor enthaltende Phosphatlösung ($NaF-H_3PO_4$) mit niedrigem pH-Wert, welche eine maximale Fluoraufnahme des Schmelzes, verbunden mit einer minimalen Demineralisationswirkung, gewährleisten soll. Die Anwesenheit des Phosphats in der Lösung soll die CaF_2-Bildung und Apatitauflösung auf Grund obiger Gleichungen und damit die Demineralisationsprozesse verhindern (BRUDEVOLD et al.1963). In klinischen Studien an Kindern liess sich mit dieser Lösung nach örtlicher Pinselung tatsächlich eine signifikante Karieshemmung erzielen (WELLOCK a.BRUDEVOLD 1963, PAMEIJER et al.1963). In unserer Versuchsreihe A war nach der $NaF-H_3PO_4$-Behandlung des Schmelzes ein signifikanter Härteabfall zu verzeichnen, während dies bei dem als Kontrolle dienenden, sauren Phosphatpuffer ($H_3PO_4-Na_2HPO_4$) nicht der Fall war. Die ausgesprochene Entkalkungswirkung von saurem Natriumfluorid scheint durch den Phosphatzusatz nicht vollständig unterdrückt zu werden. Vielleicht beruht die Erweich-

ung nicht auf einer Phosphat-, sondern auf einer Kalziumabgabe an die Lösung, worauf auch chemische Untersuchungen hinweisen (MUEHLEMANN a.SCHAIT 1963).

Der hochgradige Härteabfall durch den Acetatpuffer verläuft ohne eine erkennbare Alteration der Schmelzoberfläche. Diese Verbindung scheint daher den "White spot enamel" noch weiter in die Tiefe zu erweichen.

Bemerkenswert ist das verschiedenartige Verhalten der Härte vorentkalkten Schmelzes unter der Natriumfluorid- und der Zinnfluorideinwirkung. Der unterschiedliche Reaktionsmechanismus kommt im Fehlen einer Erweichung unter dem Einfluss von SnF_2 zum Ausdruck. Diese Befunde stehen in Uebereinstimmung zu Resultaten anderer Autoren (LANGER a.NEBERGALL 1958, MUEHLEMANN a.SCHAIT 1963), die auf der Basis chemischer Untersuchungen während der Reaktion zwischen Schmelz und Zinnfluorid weder eine Kalzium- noch eine Phosphatabgabe an die Behandlungslösung registrieren konnten. Zinnfluoridbehandlung des Schmelzes führt im Gegenteil zur Bildung einer amorphen Substanz unter der Schmelzoberfläche (FISCHER et al. 1954), die offensichtlich aus Zinnoxyden und Zinnphosphaten besteht (MUHLER 1960). Da die bei der Reaktion sogleich auftretenden Zinnphosphate eine sehr geringe Löslichkeit besitzen, werden deshalb nur wenig Phosphationen in die Lösung abgegeben (ERICSSON 1961).

Komplexgebundenes Fluor (KPF_6,Na_2PO_3F) bewirkte keine Härteänderungen. Natriummonofluorophosphat, dessen karieshemmende Wirkung in Tier- (SHOURIE et al.1950) wie auch in klinischen Versuchen (HAWES 1954, GOAZ 1963) gezeigt wurde, führt nicht zu einer Umwandlung der Apatitstruktur und nicht zur Bildung von Kalziumfluorid (FISCHER a.MUHLER 1953).

Zirkoniumfluorid erhöht die in vitro-Säureresistenz des Schmelzes (TORELL et al.1960) und bewirkt in klinischer Anwendung (ROSENKRANZ u.TORELL 1959) eine geringfügige Karieshemmung. Bei dem niedrigen pH-Wert dieser Lösung ergeben sich mit Hydroxyl- und Phosphationen des Schmelzes Ausfällungen (ROSENKRANZ et al.1961), was den leichten Härteabfall und das Auftreten von Belägen erklären könnte.

Im Hinblick auf die ausgezeichneten schmelzlöslichkeitsreduzierenden (MUEHLEMANN et al.1957, 1958, 1960)und kariesprotektiven (MARTHALER 1962) Eigenschaften des Aminfluorids 297 ist die ausgesprochen entkalkende Aetzwirkung dieser Verbindung unter den Bedingungen dieser Experimente bemerkenswert. Eine Vorbehandlung künstlichen Kreidefleckschmelzes mit Verbdg.297 ging mit einer relativ grossen Ca- und P-Abgabe an die Lösung einher (MUEHLEMANN u.SCHAIT 1963) und zeitigte eine wesentlich geringere protektive Wirkung gegen nachfolgende Säureentkalkung als die der intakten Schmelzoberfläche (MUEHLEMANN 1960). Diese Resultate

scheinen darauf hinzudeuten, dass bei Behandlung einer schon leicht entkalkt alterierten Oberfläche andere Prozesse ablaufen als bei der des normalen Schmelzes.

4.4. Einfluss der Phosphate

Mit dem Einfluss von Phosphaten auf das Kariesgeschehen hat man sich in zahlreichen Tierversuchen beschäftigt. Der Zusatz anorganischer Phosphate zu kariogener Kost verursacht eine deutliche Verminderung des Kariesbefalls, wobei die Konzentration und vor allem die relative Löslichkeit der zugesetzten Verbindungen von Bedeutung sind (KOENIG 1964, CREMER u.BUETTNER 1962). Der kariogenen Kost in einer Konzentration von o,8 % Phosphor zugesetzte Na-ortho-,Na-meta-, und Na-pyrophosphate - alles relativ leicht lösliche Verbindungen - führten im Rattenversuch zu signifikanter Karieshemmung, wobei sich Pyrophosphat den andern Verbindungen überlegen zeigte (KOENIG et al. 1961). Unwirksam hingegen waren schwer lösliche Kalziumphosphate (MCCLURE a. MULLER 1959). Es wird angenommen, dass der kariostatischen Wirkung der Phosphate ein lokaler Effekt in der Mundhöhle zugrunde liegt (MCCLURE 1959, 1961), wobei als mögliche Wirkungsmechanismen eine Beeinflussung der Pufferkapazität von Plaque und Speichel, des Ionengleichgewichtes an der Zahnoberfläche und schliesslich der acidogenen Bakterienflora in Betracht gezogen werden (KOENIG 1964). Der eigentliche Vorgang indessen bleibt noch ungeklärt. Im Widerspruch zu der erwähnten karieshemmenden Wirksamkeit stehen vorerst noch die entmineralisierenden, kalziumkomplexbildenden Eigenschaften gewisser Phosphate auf Grund ihres ausgeprägten Chelationsvermögens. So vermag Pyrophosphat bei pH-Werten zwischen 5,o und 7,5 Kalzium aus dem Schmelz zu lösen (RAPP et al.196o). JENKINS (1962) konnte zwar nicht eine Entmineralisation, wohl aber eine deutliche Schmelzlöslichkeitsreduktion nach Pyrophosphatbehandlung feststellen. Die komplexbildende Wirkung des Pyrophosphates verringert sich, diejenige des Hexametaphosphates verstärkt sich mit zunehmender Acidität (KOENIG et al.1961).

Die in Versuchsreihe C nach Einwirkung der Phosphate erhaltenen Ergebnisse erlauben zwar keine weittragenden Folgerungen, scheinen aber darauf hinzudeuten, dass die Aktivität von Chelatoren dieser Art unmittelbar auf die Schmelzoberfläche begrenzt ist und sich damit von der Einwirkung saurer Agentien unterscheidet, bei der die Protonenaktivität sich weiter in tiefere Schichten erstreckt. Diese Ueberlegung würde durch die Befunde von VOLKER u.KOULOURIDES (1963) gestützt, die nach EDTA-Einwirkung auf die Schmelzoberfläche bei einem pH über 7,o keine Härteänderungen fanden, wohl aber eine Schmelzerweichung bei pH 4,5. Ein weiterer Unterschied zwischen Säure- und Chelatoreinwirkung lässt sich zudem auch rein morphologisch anhand der verschiedenartigen Erscheinungsbilder der behandelten Schmelzoberfläche feststellen (MUELLER u.SCHAIT 1957).

5. Zusammenfassung

Mittels Härteprüfungen an der angeschliffenen, polierten Schmelzoberfläche menschlicher Prämolaren wurde in einem In-vitro-System das Verhalten der Schmelzhärte nach Einwirkung verschiedener Karieshemmstoffe (anorganische und organische Fluoride, Phosphate) untersucht. Vor dieser Behandlung war der Schmelz im Hinblick auf eine grössere Reaktivität künstlich im Sinne des Kreidefleckes verändert und erweicht worden.

Härtemessungen unmittelbar nach Behandlung des erweichten Schmelzes mit den Testverbindungen zeigten eine signifikante Zunahme des Erweichungsgrades nach bestimmten Fluoriden, jedoch nicht nach der Phosphatbehandlung.

Die Befunde werden in Relation zum chemischen Reaktionsgeschehen bei der Wechselwirkung Hemmstoff - Schmelz diskutiert.

Summary

Using microhardness measurements on ground and polished surfaces of human premolars, the effect of various fluorides and phosphates on hardness of artificially softened enamel was investigated in an in-vitro experiment.

Microhardness determinations made immediately after treatment did reveal significant further softening of enamel with some fluorides, but not with phosphates.

The findings are discussed in relation to the mechanisms involved with the interaction of fluorides or phosphates and enamel.

Résumé

Dans une expérience faite in vitro sur des prémolaires humaines, la dureté de la surface de l'émail, meulée puis polie, a été examinée avant et après l'application de différentes substances cariostatiques (fluorures anorganiques et organiques, phosphates).

Afin d'augmenter son pouvoir de réaction avant ces traitements, l'émail avait été ramolli artificiellement jusqu'à un degré comparable à celui de la tache crayeuse, et sa dureté également mesurée à ce stade.

Le mesurage de la dureté immédiatement après traitement de l'émail ramolli avec les différentes substances a montré une augmentation significative du degré de ramollissement après l'application de certains fluorures, les autres substances n'ayant aucune influence.

Les résultats sont discutés et mis en relation avec les processus chimiques liés à l'interaction émail - fluorure ou émail - phosphate.

Literaturverzeichnis

Arnold F.A., Dean H.T. a. Singleton D.E.; 1944. The effect on caries incidence of a single topical application of fluoride solution to the teeth of young adult males of a military population. J. dent. Res. 23, 155 - 162.

Atkinson H.F. a. Saunsbury P.; 1953. An investigation into the hardness of human enamel. Brit. dent. J. 94, 249-253.

Ayers H.D., Guggenheimer J. a. Cacioppi J.T.; 1962. Influence of storage method on enamel hardness. JADR Gen. Meet. Prepr. Abstr. No. 48.

Bhussry B.R.; 1958. Chemical and physical studies of enamel from human teeth. II. J. dent. Res. 37, 1045 - 1053.

Bock O. u. Lindemann W.; 1958. Das Verhalten des Fluors im Schmelz nach lokaler Applikation. Proc. of the 5th Congress of the ORCA Brüssel. J. dent. Belge 278 - 283.

Brooks A.W. a. Darling A.J.; 1959. Some observations on the enamel of fluorosis. J. dent. Res. (Abstr.) 38, 1126.

Brudevold F. a. Little ; 1951. Chemical studies of the human enamel surface. J. dent. Res. 30, 477 (Abstr.)

Brudevold F., Hein J.W., Bonner J.F., Nevin R.B., Bibby B.G. a. Hodge H.C.; 1957. Reaction of tooth surfaces with one ppm of fluoride as sodium fluoride. J. dent. Res. 36, 771 - 779.

Brudevold F.; 1960. Action of topically applied fluoride. J. dent. Child. 26, 186 - 190.

Brudevold F., Savory A., Gardner D.E., Spinelli M. a. Speirs R.; 1963. A study of acidulated fluoride solutions - I. (in vitro effects on enamel). Arch. oral Biolog.8, 167 - 177.

Caldwell R.C., Muntz M.C., Gilmore R.W. a. Pigman W.; 1957. Microhardness studies of intact surface enamel. J. dent. Res. 36, 732 - 738.

Caldwell R.C., Gilmore R.W., Timberlake P. a. Pigman W.; 1958. Semiquantative studies of in vitro caries by microhardness tests. J. dent. Res. 37, 301 - 305.

Cheyne V.D.; 1942. Human dental caries and topically applied fluorine A prelim. report. J. amer. dent. Ass. 29, 8o4 - 8o7.

Craig R.G. a. Peyton F.A.; 1958. The microhardness of enamel and dentin. J. dent. Res. 37, 661 - 668.

Craig R.G., Peyton F.A. a. Johnson D.W.; 1961. Compressive properties of enamel, dental cements and gold. J. dent. Res. 4o, 936 - 945.

Cremer H.D. u. Büttner W.; 1962. Karieshemmende Wirkung von Phosphate Ernährungsumschau 2, 68 - 72.

Darling A.J. a. Brooks A.W.; 1959. Some observations on the mottled enamel of fluorosis. J. dent. Res. 38, 1226 (Abstr.).

Dowse C.M. a. Jenkins G.N.; 1957. Fluoride uptake in vivo in enamel defects and its significance. J. dent. Res. 36, 816 (Abstr.).

Ericsson Y.; 1954. The uptake of radioactive ca- and phosphorus by intact and carious enamel surfaces. Acta odont. Scand. 11, 167 - 177.

Ericsson Y.; 1958. The distribution and reactions of fluoride ions in enamel-saliva environment, investigated with the radioactive fluorine isotope F 18. Acta odont. Scand. 16, 127 - 141.

Ericsson Y.; 1961. Fluorides in dentifrices. Investigations using radioactive fluorine. Acta odont. Scand. 19, 41 - 77.

Ericsson Y.; 1962. Effect of chloride ions on the fluoride uptake by dental enamel. Acta odont. Scand. 2o, 379 - 392.

Fischer R.B. a. Muhler J.C.; 1953. Effects of several fluoride reagents upon the surface structure of dental enamel. J. dent. Res. 32, 645 (Abstr.).

Fischer R.B., Muhler J.C. a. Wust C.J.; 1954. Effects of several fluoride reagents on the surface structure of powdered dental enamel. J. dent. Res. 33, 5o - 54

Fischer R.B., Elsheimer H.N. a. Muhler J.C.;1954. The effects of several fluoride reagents on the structure of whole teeth. J. dent. Res. 33, 538 - 541.

Fischer R.B., Ring L.E. a. Muhler J.C.; 1956. X-Ray study of fluorapatite formation during the fluoride treatment of powdered dental enamel. J. dent. Res. 35, 773 - 777.

Fosdick L.S., Mc Millan L. a. Blackwell R.Q.; 1959. Some observations of tooth enamel surfaces. Arch. oral Biol. 1, 211 - 217.

Gatos H.C.; 1962. Crystalline structure and surface reactivity. Science 137, 311 - 322.

Goaz P.W., Mc Elwaire L.P. a. Biswell H.; 1963. Effect of daily applications of sodium monofluorophosphate solution on caries rate in children. J. dent. Res. 42, 965 - 972.

Gustafson G. a. Kling Ö.; 1948. Micro-hardness measurements in the human dental enamel. Odontologisk Tidskrift 56, 24 - 46.

Gustafson A.G.; 1961. The histology of fluorosis of teeth. Arch. oral Biol. 4, 67 - 69.

Hals E.; 1961. Review of clinical and in vitro research with zirkonium and ferrum fluorides. In: Mühlemann H.R. u. König K.G.: The present status of caries prevention by fluorine-containing dentifrices. H. Huber Publ. Bern/Stuttgart p. 165 - 171.

Hardwick J.C. a. Fremlin J.H.; 1957. Fluoride exchange at the tooth surface. J. dent. Res. 36, 815 (Abstr.).

Hawes R.R., Sannes S. a. Brudevold F.; 1954. Pilot studies of three topical fluoride application procedures. J. dent. Res. 33, 661 (Abstr.).

Hein J.W., Bonner J., Brudevold F. a. Hodge H.C.; 1954. In vitro studies of the uptake of fluoride on tooth surfaces from 1ppm radioactive fluoride solutions. J. dent. Res. 33, 661 (Abstr.).

Helmcke J.G.; 1955. Elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen an gesunden und pathologischen Zähnen. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 65, 629 - 635.

Herrmann M.; 1958. Die Veränderung der Härte des Zahnes nach toxischen Fluorgaben (Tierexperimentelle Ergebnisse) DZZ 13, 566 - 571.

Herrmann M. u. Rozeik F.; 1959. Zur Toxizitätsfrage des Fluors. DZZ 14, 337 - 347.

Herrmann M.; 1961. Härtemessungen am normalen und erkrankten Zahnhartgewebe. Arch. oral Biol. Spec. Suppl. 4, 76 - 79.

Herrmann M. u. Rozeik F.; 1962. Ueber den Einfluss der Rachitis auf die Zahnhärte im Tierexperiment. Zahnärztl. Welt/Reform 63, 294 - 298.

Herrmann M.;1962. Ueber die Schmelzreife. Zahnärztliche Welt/Reform 63 425 - 428.

Hodge H.C.; 1937. Microhardness studies on transparent dentine. Brit. dent. J. 63, 181 - 192.

Hodge H.C.; 1939. The microhardness of sound and carious teeth. J. dent. Res. 18, 265 (Abstr.).

Hodge H.C. a. Mc Kay H.; 1937. The average microhardness of apatite. J. dent. Res. 16, 453.

Hodge H.C. a. Mc Kay H.; 1933. The microhardness of teeth. J. amer. dent. Ass. 2o, 227 - 233.

Höhling H.J.; 1961. Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Zahnschmelz und Dentin. Dtsch. Zahnärztebl. 15, 119

Höhling H.J.; 1962. Zur Frage der organischen Matrix in Bezug auf Dentin, Zement und Knochen. Arch. oral Biol. Suppl. 265.

Hord A.B. a. Ellis R.G.; 1949. The effect of topical application of sodium fluoride on the enamel surface. Microhardness of vital teeth. J. dent. Res. 28, 661 (Abstr.).

Hord A.B. a. Ellis R.G.; 1951. The effect of the topical application of sodium fluoride on the calcium fluoride content of vital teeth. J. dent. Res. 3o, 36o - 362.

Isaac S. a. Brudevold F.; 1957. Discoloration of teeth by metallic ions. J. dent. Res. 36, 753 - 758.

Jenkins G.N.; 1961. Anticaries mechanism of fluorides in dentifrices. In: Mühlemann H.R. u. König K.G.: The present status of caries prevention by fluorine-containing dentifrices. H. Huber Publ. Bern/Stuttgart.

Jenkins G.N.; 1962. Pyrophosphate as a factor influencing the solubility of enamel in saliva. J. dent. Res. 41, 1267 (Abstr.).

Karlström S.; 1931. Physical, physiological and pathological studies of dental enamel. Svensk. Tandläk. Tidskr. 24, Suppl. No. 1.

Klinger A.; 194o. Studies on enamel hardness. Dent. Record. 6o, 291 - 296.

König K.G., Marthaler Th.M. a. Mühlemann H.R.; 1961. Effects of some phosphates in a short-period rat caries experiment. Arch. oral Biol. 3, 258 - 27o.

König K.G.; 1964. Phosphate und Karies. Bibl. "Nutritio et Dieta" 5. 33 - 53 (Karger Basel/New York).

Kroencke A. u. Kimmerle G.; 1962. Ueber die Härte des kavitätennahen Zahnschmelzes nach konventioneller und höchsttouriger Präparation. DZZ. 17, 1158-1162.

Krüger V. u. Rakuttis G.; 1952. Das Röntgenbild der Hartsubstanzen des normalen und kariösen Zahnes. DZZ. 7, 141 - 155.

Langer H.G. a. Nebergall W.H.; 1958. Identification of the reaction products of stannous fluoride and sodium fluoride with powdered dental enamel. J. dent. Res. 37, 58 (Abstr.).

Leach S.A.; 1956. The uptake and retention of fluoride by enamel and dentin. J. dent. Res. 35, 962 (Abstr.).

Leach S.A., Smith F.A., Gardner D.E. a. Hodge H.C.; 1958. Removal of fluoride from solutions of sodium and stannous fluoride by powdered enamel. J. dent. Res. 37, 748 (Abstr.).

Leach S.A.; 1959. Reactions of fluoride with powdered enamel and dentin. Brit. dent. J. 1o6, 133 - 142.

MaLaowalla A. a. Myers H.M.; 1962. Interaction of sodium fluoride and synthetic apatite. J. dent. Res. 41, 413 - 419.

Marthaler Th.M.; 1962. Die Wirkung aminfluorid-haltiger Zahnpasten auf den Karieszuwachs von Kindern während 18 Monaten unüberwachten Gebrauchs. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 72, 2 - 26.

Masi P.L. u. Benini A.; 1963. Ricerche sulla microdurezza del dente umano sano. Riv. it. stoma. 15, 99 - 12o.

Masi P.L. u. Benini A.; 1963. Ricerche su la microdurezza del dente affetto da carie. Riv. it. stoma. 15, 188 - 194.

McCann H.G. a. Bullock F.A.; 1955. Reactions of fluoride ion with powdered enamel and dentin. J. dent. Res. 34, 59 - 67.

McClure F.J.; 1959. The inhibition of dental caries by phosphate minerals. J. Indiana dent. Ass. 38, 394 - 397.

McClure F.J. a. Muller A.; 1959. Further observations on the cariostatic effects of phosphates. J. dent. Res. 38, 776 - 781.

McClure F.J.; 1961. Diet and dental caries. J. Amer. dent. Ass. 62, 511 - 515.

Mott B.W.; 1957. Die Microhärteprüfung. Berliner Union. Stuttgart.

Mühlemann H.R., Schmid H. a. König K.G.; 1957. Enamel solubility reduction studies with inorganic and organic fluorides. Helv. odont. Acta 1.23.33.1957.

Mühlemann H.R. a. Schmid H.; 1958. Anticaries dentifrices under laboratory conditions. J. dent. Belge. 6. 353 - 372.

Mühlemann H.R., König K.G., Marthaler Th.M., Schait A. u. Schmid H.; 1960. Organische Fluoride. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 70, 1037 - 1056.

Mühlemann H.R.; 1960. Experimental modifications of the enamel surface. Helv. odont. Acta 4, 5 - 24.

Mühlemann H.R.; 1960. Protection of white spot enamel by different fluorides. Helv. odont. Acta 4, 24 - 26.

Mühlemann H.R. a. Schait A.; 1963. Unpublished results.

Muhler J.C.; 1960. Stannous fluoride enamel pigmentation. Evidence of caries arrestment. J. dent. Child. 27, 157.

Muhler J.C.; 1961. A practical method for reducing dental caries in children not receiving the established benefits of communal fluoridation. J. dent. Child. 28, 5.

Müller G. a. Schait A.; 1957. Morphologic differences in replicas of intact enamel decalcified in acid or EDTA. Helv. odont. Acta 1, 5 - 8.

Myers H.M., Hamilton J.G. a. Becks H.; 1952. A tracer study of the transfer of F 18 to teeth by topical application. J. dent. Res. 31, 743 - 750.

Newbrun E., Timberlake Ph. a. Pigman W.; 1959. Changes in microhardness of enamel following treatment with lactate buffer. J. dent. Res. 38, 293 - 3oo.

Newbrun E. a.Brudevold F.; 196o. Studies on the physical properties of fluorosed enamel. Arch. oral Biol. 2, 15 - 2o.

Newbrun E. a. Pigman W.; 196o. The hardness of enamel and dentin. Austral. dent. J. 5, 21o - 217.

Newbrun E.; 196o. Studies on the physical properties of fluorosed enamel II. Microhardness. Arch. oral Biol. 2, 21 - 27.

Newbrun E.; 1962. Variations in the hardness of enamel. Dental Progress 2, 1o1 - 1o8.

Newesely H.; 1963. Unveröffentlichte Arbeit.

Pameijer J.H.N., Brudevold F. a. Hunt E.E.; 1963. A study of acidulated fluoride solutions.- III. Arch. oral Biol. 8, 183 - 185.

Pederson P.O. a. Schmidt-Nielson B.; 1942. Exchange of phosphorus in human teeth. Acta odont. Scand. 4, 1 - 2o.

Perdok W.G.; 1952. Die Aufnahme von Fluorionen durch Zahnschmelz. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 62, 249 - 269.

Perdok W.G.; 1955. Physikalisch-chemische Beziehungen zwischen anorganischer und organischer Schmelzsubstanz. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 65, 637 - 646.

Phillips R.W. a. Swartz M.L.; 1948. Effect of fluorides on hardness of tooth enamel. J. Amer. dent. Ass. 37, 1 - 13.

Pickel F.D. a. Pigman W.W.; 1963. In vivo investigation of the relation of enamel rehardening and remineralisation. JADR. Gen. Meet. Prepr. Abstr. No.46.

Pickerill H.P.; 1913. Verhütung von Zahnkaries und Mundsepsis. Berlin, H. Meusser.

Pigman W. a. Newbrun E.; 1962. Evaluation of anticaries agents by the use of the artificial mouth. J. dent. Res.41, 13o4 - 1311.

Proell F.W. a. Schubert ; 1928. Die Ritzhärte des Schmelzes. Ztschr. Stoma. 26, 1o47 - 1o63.

Rapp G.W., Prapuolenis A. a. Madonia J.; 196o. Pyrophosphate: a factor in tooth erosion. J. dent. Res. 39, 372 - 376.

Richter H.; 1931. Härteprüfung am Schmelz und Dentin. II. Ztschr. Stoma. 29, 591 - 6o6.

Rickles N.H. a. Becks H.; 1951. The effects of an acid and a neutral solution of sodium fluoride on the incidence of dental caries in young adults. J. dent. Res. 3o, 757 - 765.

Roberts J.F., Bibby B.G. a. Wellock W.D.; 1948. The effect of an acidulated fluoride mouthwash on dental caries. JDR. 27, 497 - 5oo.

Rosenkranz F. u. Torell P.; 1959. Zirkoniumfluoridlösung als Kariesprophylaxe bei kontrolliertem Zähneputzen. Odont. Revy. 1o, 379 - 385.

Rosenkranz F., Röckert H. u. Torell P.; 1961. Zusammensetzung einer Zirkoniumsalzlösung - geeignet zum kariesprophylaktischen Zähneputzen. Odont. Revy 12, 39 - 44.

Rozeik F. u. Herrmann M.; 1962. Ueber die Relation zwischen physikalischer Zahnhärte und Karies. Dtsch. Zahnärztebl. 16, 35o - 352.

Ryge G., Foley D.E. a. Fairhurst C.W.; 1961. Microindentation hardness. J. dent. Res. 4o, 1116 - 1126.

Schmidt A.G.E.; 1961. Elektronenmikroskopische Untersuchungen mechanischer und chemischer Verletzungen des Schmelzes Arch. oral Biol. 4, 151 - 155.

Schmidt H.F.M.; 1962. Histologische Untersuchungen über die Tiefenwirkung von Zinnfluorid-Lösungen am menschlichen Zahnschmelz, Dentin und Zement. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 72, 979 - 987.

Shourie K.L., Hein J.W. a. Hodge H.C.; 195o. Preliminary studies of the caries inhibiting potential and acute toxicity of sodium monofluorophosphate. J. dent. Res. 29, 529 - 533.

Soggnaes R.F. a. Shaw J.H.; 1952. Salivary and pulpal contributions to the radiophosphorus uptake in enamel and dentin. J. Amer. dent. Ass. 44, 489 - 5o5.

Stoll G.; Mikrohärtemessungen im gesunden und kariös veränderten Dentin menschlicher Zähne. Med. Diss. Tübingen 1964

Swartz M.L. a. Phillips R.W.; 1952. Solubility of enamel on areas of known hardness. J. dent. Res. 31, 293 - 3oo.

Taketa F., Perdue H.S., O'Rourke W.F., Sievert H.W. a. Phillips P.H.; 1957. An abrasion method for determining the wear resistance of teeth. I. J. dent. Res. 36, 739 - 744.

Torell P., Mörch T. a. Hals E.; 196o. Effect of topically applied agents on enamel. VI Effect of zirconium fluoride topically applied in vitro. Acta odont. Scand.18, 521 - 526.

Totah V.P.; 1942. Increase in hardness of dentin in drying. J. dent. Res. 21, 99 - 1o1.

Trautz O.R. a. Zapanta R.R.; 1961. Experiments with calcium carbonate phosphates and the effect of topical application of sodium fluoride. Arch. oral Biol. Spec.Suppl.4, 122 - 133.

Tyldesley W.R. 1959. The mechanical properties of human enamel and dentin. Brit. dent. J. 1o6, 269 - 278.

Volker J.F. a. Koulourides T.; 1963. Changes in enamel microhardness related to food retention, acides and chelating agents. JADR. Gen. Meet. Prepr. Abstr. No. 288.

Wachtel L.W.;1961. Effect of tin and fluoride ions on enamel solubility. In: Mühlemann H.R. a. König K.G.: The present status of caries prevention by fluoride-containing dentifrices. H. Huber Publ. Bern und Stuttgart.

Wainwright W.W.; 1951. Enamel penetration by radioactive salts of zinc, calcium, silver, plutonium, palladion and copper. J. Amer. dent. Ass. 43, 664 - 684.

Wellock W.D. a. Brudevold F.; 1963. A study of acidulated fluoride solutions - II. Arch. oral Biol. 8, 179 - 182.

Wright H.N. a. Fenske E.L.; 1938. Factors involved in variability in hardness of tooth structure. J. dent. Res.17, 297 (Abstr.).

7. TABELLEN UND ABBILDUNGEN

Tabelle I. Untersuchte Verbindungen (Verfahrenslösungen).

Anorganische und organische Fluoride

Verbindung	pH	F-Konz.	Bemerkungen
Reihe A			
NaF	4.5	1 %	gepuffert (Acet.puff.o.1m)
Na_2PO_3F	6.o	1 %	
Verbdg. 297 §	4.34	1 %	
KPF_6	7.7	1 %	
NaF-H_3PO_4 §§§§§	4.4	1.2%	o.1m Orthophosphorsäure
Acetatpuffer	4.5		o.1m
H_3PO_4-Na_2HPO_4	4.4		
NaCl (Kontrolle)			physiolog.Kochsalzlösung
Reihe B			
NaF	6.9	1 %	
NaCl	5.9		äquimolar NaF
SnF_2	2.65	1 %	
$SnCl_2$	1.5		äquimolar SnF_2
Verbdg. 242 §§	4.o	o.1%	
Verbdg. GA 297 §§§	3.8	o.5%	
$Ce(CH_3COO)_3$	6.1		1.o57 %ige Lösung
Zirkoniumfluorid §§§§	2.5	o.1%	

Phosphate

Verbindung		pH	P-Konz.	Gesamt-Konz.
Reihe C				
NaH_2PO_4-Na_2HPO_4	(Orthophosph.)	7.9	o.8%	4.o6+3.66 %
$Na_4P_2O_7 \cdot$ lo H_2O	(Pyrophosphat)	9.8	o.8%	5.74%
$(NaPO_3)_3$	(Trimetaphosph.)	6.o	o.8%	2.7 %
$(NaPO_3)_6$	(Hexametaphosph.)	9.2	o.8%	2.64%
$Na_5P_3O_{10}$	(Tripolyphosph.)	6.7	o.8%	3.2 %
Kontrollgruppe (ohne Behdlg.)				

§ Ethoduomeem ®-Dihydrofluorid

§§ Cetylamin - Hydrofluorid

§§§ Pinselkonzentrat (Oleat) des Ethoduomeen ®-Dihydrofluorids

§§§§ nach HALS (1961): A.dest looo.o
$ZrOCl \cdot 8H_2O$ 6.4
NaF 2.5

§§§§§ nach BRUDEVOLD (1963)

Tabelle II

Härte (in KHN) der normalen (angeschliffenen) und der erweichten, labialen Schmelzoberflächen menschlicher Prämolaren.

a) Durchschnitt und Standardabweichung ($\bar{x} \pm s$) sowie Streuungsbereiche sämtlicher Einzelablesungen jedes Zahnes aus den Versuchsreihen A, B und C.

Versuchsreihe	N	Normale, angeschl. Schmelzoberfläche					Erweichte Schmelzoberfläche				
		$\bar{x}$	±	s	Bereich min	max	$\bar{x}$	±	s	Bereich min	max
A	48o/16o*	3o3	±	16	246	363	224	±	13	166	296
B	48o (16o*)	29o	±	17	217	359	2o2	±	24	83	333
C	36o (12o*)	3o5	±	16	263	347	223	±	2o	166	296
A + B + C	132o (76o*)	299	±	16	217	363	216	±	2o	83	333

N : Anzahl der Einzelmessungen pro Versuch
* : Anzahl der anhand einer Zufallstabelle zur Berechnung von $x \pm s$ ausgewählter Einzelwerte

b) Durchschnitt und Standardabweichung ($\bar{x} \pm s$) sowie Streuungsbereiche der Durchschnittswerte pro Zahn aus den Versuchsreihen A, B und C.

Versuchsreihe	N	Normale, angeschl. Schmelzoberfläche					Erweichte Schmelzoberfläche				
		$\bar{x}$	±	s	Bereich min	max	$\bar{x}$	±	s	Bereich min	max
A	48	3o2	±	18	261	331	224	±	23	184	279
B	48	29o	±	23	247	339	195	±	46	112	3o2
C	36	31o	±	17	276	347	22o	±	28	152	267
A + B + C	132	3o1	±	2o	247	347	213	±	34	112	279

N : Anzahl der Zähne

Tabelle III

Härte in KHN der normalen (angeschliffenen), erweichten und mit verschiedenen Fluoriden und Phosphaten behandelten Schmelzoberfläche.

Durchschnitt und Standardabweichung ($\bar{x} \pm s$) von je sechs Zähnen pro Verfahren.

Verfahren	pH	normaler Schmelz $\bar{x} \pm s$	erweichter Schmelz $\bar{x} \pm s$	behandelter Schmelz $\bar{x} \pm s$
Reihe A				
NaF	4.5	3o2 ± 13	224 ± 31	141 ± 54***
Na_2PO_3F	6.o	3o4 ± 17	216 ± 21	2o2 ± 23
Verbdg.297	4.34	298 ± 15	223 ± 17	128 ± 15****
KPF_6	7.7	3o9 ± 15	218 ± 28	2o3 ± 3o
$NaF-H_3PO_4$	4.4	295 ± 19	213 ± 15	154 ± 53**
Acetatpuffer	4.5	3o3 ± 2o	219 ± 13	111 ± 43*****
$H_3PO_4-Na_2HPO_4$	4.4	3o1 ± 25	242 ± 24	222 ± 35
NaCl (Kontrolle)		3o3 ± 14	234 ± 24	221 ± 24
Reihe B				
NaF	6.9	281 ± 21	211 ± 26	191 ± 32
NaCl (Kontrolle)	5.9	29o ± 24	2o3 ± 59	192 ± 59
SnF_2	2.65	284 ± 18	195 ± 43	18o ± 38
$SnCl_2$	1.5	3o1 ± 26	183 ± 54	175 ± 5o
Verbdg.242	4.o	296 ± 23	2oo ± 57	18o ± 68
Verbdg. GA 297	3.8	286 ± 34	177 ± 43	85 ± 16*****
$Ce(CH_3COO)_3$	6.1	297 ± 18	191 ± 36	183 ± 33
Zirkoniumfluorid	2.5	289 ± 2o	2o2 ± 4o	161 ± 47*
Reihe C				
$Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$	7.9	317 ± 17	219 ± 33	237 ± 36
$Na_4P_2O_7 \cdot 1o\ H_2O$	9.8	3o1 ± 18	212 ± 13	225 ± 14
$(NaPO_3)_3$	6.o	312 ± 8	212 ± 34	224 ± 32
$(NaPO_3)_6$	9.2	312 ± 13	228 ± 2o	217 ± 22*
$Na_5P_3O_{1o}$	6.7	315 ± 19	233 ± 29	246 ± 27
Kontr.gruppe	-	3o8 ± 22	217 ± 34	22o ± 28

pH : Wasserst.ionenkonz. der Verfahrenslösungen

Signifikante Unterschiede gegen Kontrollverfahren:

*) $P_t > o.o5$

**) $P_t < o.o5$

***) $P_t < o.o1$

****) $P_t < o.ool$

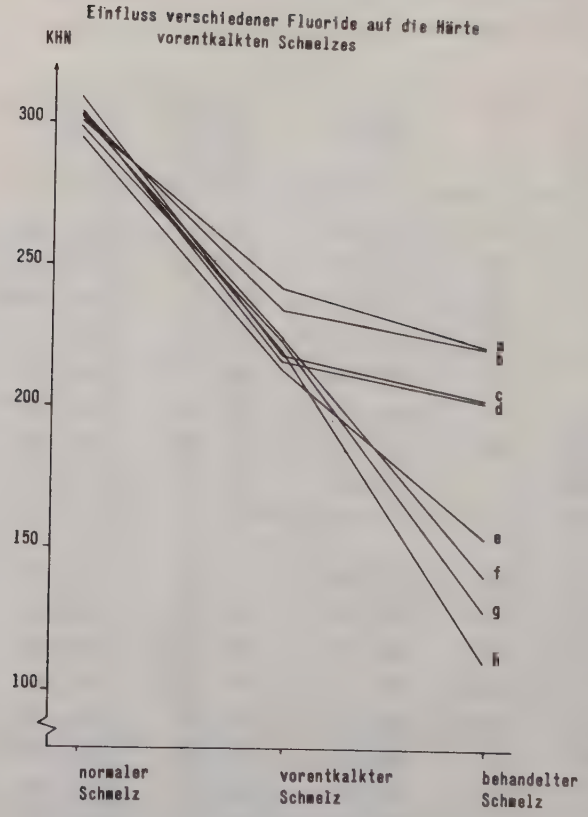

Abb.1 Versuchsreihe A

Verbindung	pH		
a: H_3PO_4+Na_2HPO_4	4.4	e: NaF-H_3PO_4	4.4
b: NaCl (Kontr.)		f: NaF	4.5
c: KPF_6	7.7	g: Verbdg.297	4.34
d: Na_2PO_3F	6.o	h: Acetatpuffer	4.5

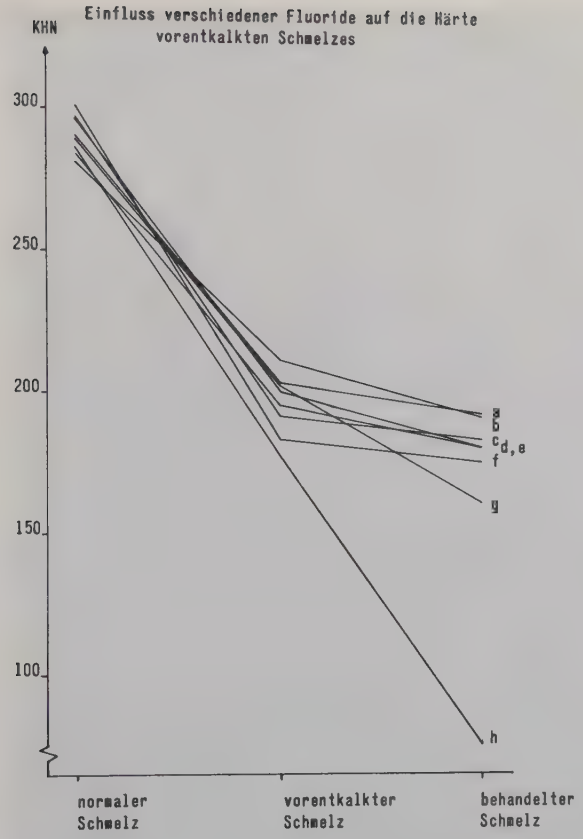

Abb.2 Versuchsreihe B

Verbindung	pH		
a: NaCl (Kontr.)	5.9	e: Verbdg.242	4.o
b: NaF	6.9	f: $SnCl_2$	1.5
c: $Ce(CH_3COO)$	6.1	g: Zirkon.fluorid	2.4
d: SnF_2	2.65	h: Verbdg.GA 297	3.95

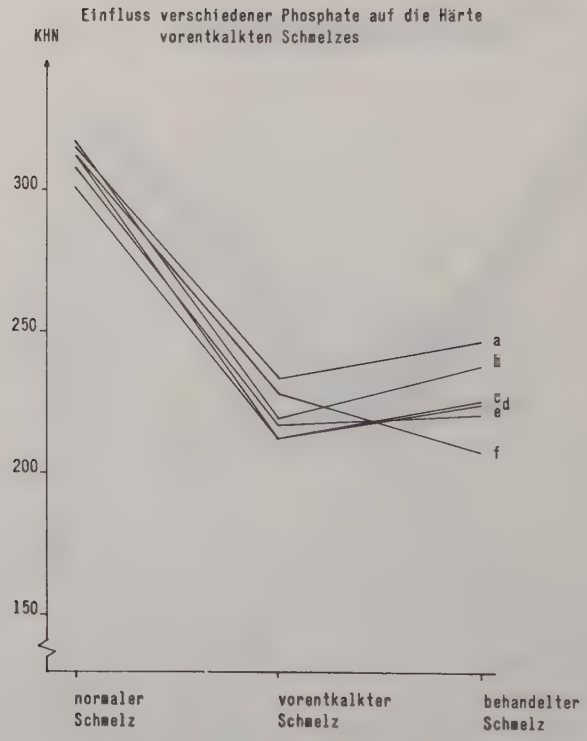

Abb.3 Versuchsreihe C

Verbindung	pH
a: $Na_5P_3O_{10}$	6.9
b: Na_2HPO_4+NaH_2PO_4	7.9
c: $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$	9.8
d: $(NaPO_3)_3$	6.0
e: Kontr.	-
f: $(NaPO_3)_6$	9.2

Abb.4 Anordnung der Härtemesseindrücke auf dem Anschliff. Replica. Durchlicht. Vergr.etwa 300 x.

a : Eindrücke auf normalen Schmelz (vor Erweichung)
b : Eindrücke nach Erweichung
c : Messtelle nach Verfahrenseinwirkung

CURRICULUM VITAE

Ich wurde am 16.April 1935 in Baden (Kanton Aargau) geboren. Daselbst besuchte ich Primar- und Bezirksschule und anschliessend in Aarau das Kantonale Gymnasium,wo ich 1955 mit der Maturitätsprüfung (Typus B) abschloss.Mein weiteres Studium erfolgte an der Universität Zürich,wo ich 1961 die eidgenössische Fachprüfung für Zahnärzte ablegte.Nach Assistenztätigkeit in der Privatpraxis kehrte ich im Sommer 1962 an die Chirurgisch-poliklinische Abteilung (Prof.Dr.med. P.Schmuziger) des Zahnärztlichen Institutes der Universität Zürich zurück.Seit Mai 1963 bin ich als Assistent an der Abteilung für konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie (Prof.Dr.med.H.R.Mühlemann) tätig. Seit Frühjahr 1963 bin ich als Gasthörer an der Universität Tübingen immatrikuliert.